

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-279084

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 133/08	P G F		C 0 9 D 133/08	P G F
C 0 8 F 2/30	M B P		C 0 8 F 2/30	M B P
D 2 1 H 19/20			D 2 1 H 1/34	E
// (C 0 9 D 133/08 133: 14				

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-118413	(71) 出願人	000187068 昭和高分子株式会社 東京都千代田区神田錦町 3 丁目20番地
(22) 出願日	平成8年(1996)4月16日	(72) 発明者	渡辺 稔 兵庫県龍野市龍野町日山16
		(72) 発明者	山口 恭弘 兵庫県龍野市龍野町日山16
		(72) 発明者	築山 文俊 兵庫県姫路市梅ヶ谷 6 - 27
		(74) 代理人	弁理士 菊地 精一

(54) 【発明の名称】 含浸加工紙用乳化重合組成物

(57) 【要約】

【課題】 乾燥時の引張強度、湿潤時の引張強度がともに優れているだけでなく、耐折強度に優れた含浸加工紙を製造するのに適した含浸加工紙用乳化重合組成物の提供。

【解決手段】 ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド及びイタコン酸を含む、(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどを主成分とするラジカル重合性モノマー混合物を、ノニオン性乳化剤を用いて乳化重合して得られた含浸加工紙用乳化重合組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートを0.1～10重量%、(メタ)アクリルアミドを0.1～30重量%、イタコン酸を0.1～10重量%を含むモノマー混合物を、ノニオン性乳化剤を用いて乳化重合して得られた含浸加工紙用乳化重合組成物。

【請求項2】 ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド及びイタコン酸を含む(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするモノマー混合物を、ノニオン性乳化剤を用いて乳化重合して得られた請求項1記載の含浸加工紙用乳化重合組成物。

【請求項3】 モノマー混合物が、更に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたはp-スチレンスルホン酸ナトリウムの少なくとも1種を含むモノマー混合物である請求項1または2記載の含浸加工紙用乳化重合組成物。

【請求項4】 モノマー混合物が、その総量を基準として、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートを0.1～10重量%、(メタ)アクリルアミドを0.1～30重量%、イタコン酸を0.1～10重量%、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを0～30重量%、p-スチレンスルホン酸ナトリウムを0～30重量%含むモノマー混合物である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の含浸加工紙用乳化重合組成物。

【請求項5】 ノニオン性乳化剤がポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルである請求項1ないし4のいずれか1項に記載の含浸加工紙用乳化重合組成物。

【請求項6】 乳化重合組成物の平均粒子径が0.01～0.5μm、粘度が10～10,000センチポイズである請求項1ないし5のいずれか1項に記載の含浸加工紙用乳化重合組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紙力の強度を向上し、紙の耐折強度を増すための含浸加工紙用乳化重合組成物に関する。特に乾燥時及び湿潤時の引張強度、耐折強度などをバランスよく向上させるために用いられる含浸加工紙用乳化重合組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】紙の需要は年々増大しているが、その主たる原料として用いられるパルプは材料的に年々逼迫してきており、かつては使用されていなかったような繊維長の短い原料あるいは再生紙まで紙の原料として用いられつつあるのが現状である。このような繊維長の短いパルプ原料などを用いるとどうしても紙力強度が低下してくることは避けられない。また紙の用途によっては、優れたパルプから製造された紙であってもより紙力強度の高い紙の需要もあり、紙力強度の向上には絶えず努力がされてきた。例えば引張強度の紙力強度向上には、架橋

反応の利用が有効で、特にN-メチロール(メタ)アクリルアミドなどのエマルジョンが利用されてきた。またこの際にイタコン酸などを共重合させることにより、湿潤時の紙力強度の向上を図ることも行われてきた。

【0003】しかしながら、含浸加工紙への紙力に対する要求は限度なく高くなり、乾燥時の引張強度、湿潤時の引張強度、耐折強度などすべての面でバランスよく優れたものが求められてきている。そのため、引張強度は架橋反応を利用することにより向上させることはできたが、これでは柔軟性が失われ、耐折強度の低下を起こしてきていたため、従来の架橋反応による紙力強度向上の方法によっては強度的にバランスのとれた含浸加工紙の要求に応えることができなくなってきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、乾燥時の引張強度、湿潤時の引張強度がともに優れているだけでなく、耐折強度に優れた含浸加工紙を製造するのに適した含浸加工紙用乳化重合組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、

①ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートを0.1～10重量%、(メタ)アクリルアミドを0.1～30重量%、イタコン酸を0.1～10重量%を含むモノマー混合物を、ノニオン性乳化剤を用いて乳化重合して得られた含浸加工紙用乳化重合組成物、

②ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド及びイタコン酸を含む(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするモノマー混合物を、ノニオン性乳化剤を用いて乳化重合して得られた①記載の含浸加工紙用乳化重合組成物、

③モノマー混合物が、更に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたはp-スチレンスルホン酸ナトリウムの少なくとも1種を含むモノマー混合物である①または②記載の含浸加工紙用乳化重合組成物、

④モノマー混合物が、その総量を基準として、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートを0.1～10重量%、(メタ)アクリルアミドを0.1～30重量%、イタコン酸を0.1～10重量%、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを0～30重量%、p-スチレンスルホン酸ナトリウムを0～30重量%含むモノマー混合物である①ないし③のいずれか1項に記載の含浸加工紙用乳化重合組成物、

⑤ノニオン性乳化剤がポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルである①ないし④のいずれか1項に記載の含浸加工紙用乳化重合組成物及び

⑥乳化重合組成物の平均粒子径が0.01～0.5μm、粘度が10～10,000センチポイズである①ないし⑤のいずれか1項に記載の含浸加工紙用乳化重合組成物を開発することにより上記の目的を達成した。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に本発明について更に詳しく説明する。本発明の含浸加工紙用乳化重合組成物は、必須の成分として、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド及びイタコン酸を含むラジカル重合性モノマー混合物、さらに必要に応じ、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び/またはp-スチレンスルホン酸ナトリウムを含むモノマー混合物を、ノニオン性乳化剤を用いて乳化重合することにより製造することができる。

【0007】ここで使用されるモノマー混合物の配合比は、全モノマー混合物の総量を基準として、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートが0.1~10重量%、好ましくは1~5重量%、(メタ)アクリルアミドが0.1~30重量%、好ましくは1~5重量%、イタコン酸が0.1~10重量%、好ましくは1~5重量%である。また必要に応じて用いられる2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが0~30重量%、好ましくは1~5重量%であり、p-スチレンスルホン酸ナトリウムが0~30重量%、好ましくは1~5重量%であ

って、これらは単独あるいは併用してもよい。

【0008】この場合、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートの配合量が、0.1重量%より少ない場合は、紙力強度への寄与はほとんどなく、また10重量%より多い時は乳化重合の途中で粒子が凝集を起こしやすいという問題がある。ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートとしては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレートまたはこれらの4級アンモニウム塩などが用いられる。

【0009】(メタ)アクリルアミドにおいては、その配合量が0.1重量%より少ない場合は紙力強度の向上にはほとんど寄与せず、一方30重量%より多い場合は粒子が凝集を起こしやすく乳化重合が困難という問題がある。イタコン酸の場合も配合量が0.1重量%より少ない時は紙力強度向上への寄与がほとんどなく、湿潤時の引張強度の低下を招き、一方10重量%より多い場合は重合途中で粒子が凝集しやすく乳化重合が困難という問題がある。

【0010】モノマー混合物に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたはp-スチレンスルホン酸ナトリウムを併用する時は、そのメカニズムは明確にすることはできなかったが、耐折強度の向上が図れる。しかしこれらの配合量が30重量%を越えて使用する時は乳化重合体が凝集を起こしやすく、乳化重合組成物の製造が困難になる。

【0011】上記必須のモノマーと併用するラジカル重合性モノマーは、広範なモノマーを使用できるが、代表的なものを例示すれば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレ

ート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのビニル系モノマー、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和酸モノマーを挙げることができる。

【0012】本発明で用いるノニオン性乳化剤としては、好ましくはポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系の化合物、例えばポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを使用することがポリマーの特性を損なわないために推奨できる。アニオン乳化剤の使用は、重合途中で粒子が凝集を起こしやすく、乳化重合が困難であるという問題がある。

【0013】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイドなどの過酸化物、ハイドロパーオキサイド類、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸などのアゾ系化合物が挙げられる。またこれら過酸化物系の重合開始剤と共に、チオ硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレートなどの還元剤を使用したレドックス型開始剤系も使用できる。特に好ましいのは、tert-ブチルハイドロパーオキサイドとホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレートを使用したレドックス型開始剤が好適である。これら重合開始剤の使用量はモノマー混合物の全量に対して0.01~5重量%である。

【0014】重合に際しては、必要に応じ、オクチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、β-メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸オクチルのような連鎖移動剤を分子量調節のために用いることができる。

【0015】重合反応に際し、モノマー混合物を乳化して用いるが、乳化にはホモミキサー、狭い間隙を隔ててローターとステーターとを有する高速攪拌機、超音波乳化機、狭い間隙へ高圧で噴射する高圧乳化機などを用いることができる。重合反応は、通常50~90℃、好ましくは60~80℃程度で行えば良く、反応時間は2~8時間程度である。このようにして得られた乳化重合組成物は、平均粒子径が0.01~0.5μm、粘度が10~10,000センチポイズであり、含浸加工紙に使用することにより、紙力強度向上に効果のある乳化重合組成物である。

【0016】(実施例)以下実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお実施例、比較例中の部は特に断らない限り重量部である。

(実施例1)温度計、攪拌機、還流冷却器、滴下ロー

40S：花王（株）製）18部と水200部を仕込み、60℃に昇温した。別の容器にジエチルアミノエチルメタクリレート10部、メタクリルアミド10部、イタコン酸10部、エチルアクリレート430部、メチルメタクリレート15部、エチルメタクリレート15部、ブチルメタクリレート10部、p-スチレンスルホン酸ナトリウム5部、25%ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（エマルゲン840S）134部、水183部を仕込み、ホモミキサーで乳化を行った。このモノマー混合物の乳化液の5重量%を上記反応容器にプレチャージし、tert-ブチルヒドロパーオキシド1.5部とホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート0.3部を添加し重合を開始した。残りのモノマー混合物の乳化液を3時間かけ、またtert-ブチルヒドロパーオキシド2部を水30部に溶解した水溶液と、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート0.6部を水20部に溶解した水溶液を4時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後約1時間、同一温度に保持、熟成を行い、次いで25%アンモニア水1.5部で中和し、平均粒子径0.19 μ m、平均粘度141cpsの含浸加工紙用乳化重合組成物を得た。

【0017】（実施例2）温度計、攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス通気管を備えた反応容器に、25%ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（エマルゲン840S：花王（株）製）18部と水200部を仕込み、60℃に昇温した。別の容器にジエチルアミノエチルメタクリレート15部、メタクリルアミド10部、イタコン酸10部、エチルアクリレート415部、メチルメタクリレート15部、エチルメタクリレート15部、ブチルメタクリレート10部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、p-スチレンスルホン酸ナトリウム5部、25%ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（エマルゲン840S）134部、水183部を仕込み、ホモミキサーで乳化を行った。このモノマー混合物の乳化液の5重量%を上記反応容器にプレチャージし、tert-ブチルヒドロパーオキシド1.5部とホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート0.3部を添加し重合を開始した。残りのモノマー混合物の乳化液を3時間かけ、またtert-ブチルヒドロパーオキシド2部を水30部に溶解した水溶液とホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート0.6部を水20部に溶解した水溶液を4時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後約1時間、同一温度に保持、熟成を行い、次いで25%アンモニア水1.5部で中和し、平均粒子径0.33 μ m、平均粘度3600cpsの含浸加工紙用乳化重合組成物を得た。

【0018】（実施例3）重合開始剤をtert-ブチルヒドロパーオキシドとホルムアルデヒドナトリウムキシレートからなるレドックス型開始剤から、過硫酸カリウムに替え、重合温度を60℃から80℃に変更し

た以外は、実施例1と同様に乳化重合を行った。ただしこの時、使用した過硫酸カリウムは、重合開始時に1.0部添加し、また過硫酸カリウム2.0部を水30部に溶解した水溶液を4時間かけて滴下し重合を行った。平均粒子径0.30 μ m、平均粘度200cpsの含浸加工紙用乳化重合組成物を得た。

【0019】（実施例4）重合開始剤をtert-ブチルヒドロパーオキシドとホルムアルデヒドナトリウムキシレートからなるレドックス型開始剤から、過硫酸カリウムに替え、重合温度を60℃から80℃に変更した以外は、実施例2と同様に乳化重合を行った。ただしこの時、使用した過硫酸カリウムは、重合開始時に1.0部添加し、また過硫酸カリウム2.0部を水30部に溶解した水溶液を4時間かけて滴下し重合を行った。平均粒子径0.40 μ m、平均粘度3000cpsの含浸加工紙用乳化重合組成物を得た。

【0020】（比較例1）温度計、攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス通気管を備えた反応容器に25%ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（エマルゲン840S花王（株）製）18部と、水200部を仕込み、60℃まで昇温を行った。別の容器に、ジエチルアミノエチルメタクリレート10部、メタクリルアミド10部、エチルアクリレート440部、メチルメタクリレート15部、エチルメタクリレート15部、ブチルメタクリレート10部、p-スチレンスルホン酸ナトリウム5部、25%ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（エマルゲン840S 花王（株）製）134部、水183部を仕込みホモミキサーで乳化を行った。このモノマー混合物の乳化液の5重量%を前記反応容器にプレチャージし、tert-ブチルヒドロパーオキシド1.5部と、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート0.3部を添加し重合を開始した。残りのモノマー混合物の乳化液を3時間かけ、また、tert-ブチルヒドロパーオキシド2部を水30部に溶解した水溶液と、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート0.6部を水20部に溶解した水溶液を4時間かけて滴下し重合を行った。滴下終了後、約1時間、同一温度を保持、熟成を行い、次いで25%アンモニア水1.5部で中和し、平均粒子径0.11 μ m、平均粘度100cpsの含浸加工紙用乳化重合組成物を得た。

【0021】（比較例2）モノマーとして、エチルアクリレートを単独で500部使用した以外は、比較例1と同様に乳化重合を行なった。平均粒子径0.05 μ m、平均粘度500cpsの含浸加工紙用乳化重合組成物を得た。

【0022】（比較例3）ジエチルアミノエチルメタクリレートの使用量を100部、エチルアクリレートの使用量を340部に替えた以外は、実施例1と同様に乳化重合を行った。しかし、重合開始後から粒子が凝集し乳化重合できなかった。

【0023】(比較例4)メタクリルアミドの使用量を250部、エチルアクリレートの使用量を190部に替えた以外は、実施例1と同様に乳化重合を行った。しかし、重合開始後から粒子が凝集し乳化重合できなかった。

【0024】(比較例5)イタコン酸の使用量を100部、エチルアクリレートの使用量を340部に替えた以外は、実施例1と同様に乳化重合を行った。しかし、重合開始後から粒子が凝集し乳化重合できなかった。これらの製造条件及び試験結果を表1に示す。

(試験方法)

①固形分濃度：含浸加工紙用乳化重合組成物の一定量を110℃で3時間乾燥後の重量を測定して固形分とし

た。

②平均粘度：B型粘度計(東京計器(株)製：BH使用)を用いて、得られた含浸加工紙用乳化重合組成物の粘度を測定した。

③pH：pHメーター(F-12：堀場製作所(株)製)使用し含浸加工紙用乳化重合組成物のpHを測定した。

④平均粒子径：マイクロトラックUPA粒度分析計(日機装(株)製)使用し、含浸加工紙用乳化重合組成物の粒子径を測定した。

【0025】

【表1】

		実 施 例				比 較 例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
	重合温度 (°C)	60	60	80	80	60	60	60	60	60
反 応 容 器	25% エマルゲン840S 水	18 200	18 200	18 200	18 200	18 200	18 200	18 200	18 200	18 200
モノ マー 組 成	ジエチルアミノエチルメタクリレート	10	15	10	15	10		100	10	10
	メタクリルアミド	10	10	10	10	10		10	250	10
	イタコン酸	10	10	10	10			10	10	100
	エチルアクリレート	430	415	430	415	440	500	340	190	340
	メチルメタクリレート	15	15	15	15	15		15	15	15
	エチルメタクリレート	15	15	15	15	15		15	15	15
	ブチルメタクリレート	10	10	10	10	10		10	10	10
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート		10		10					
	p-スチレンスルホン酸ナトリウム	5	5	5	5	5		5	5	5
	25% エマルゲン840S	134	134	134	134	134	134	134	134	134
	水	183	183	183	183	183	183	183	183	183
	〔重合開始用触媒〕 (開始剤)									
	ト-ブチルハイドロパーオキサイド	1.5	1.5			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	過硫酸カリウム (還元剤)			1.0	1.0					
	ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート	0.3	0.3			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
〔重合滴下用触媒〕 (開始剤)	ト-ブチルハイドロパーオキサイド	2.0	2.0			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	過硫酸カリウム			2.0	2.0					
	水	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	(還元剤)									
ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート	水	0.6	0.6			0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
		20	20			20	20	20	20	20
	25% アンモニア 水	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	合計	1096	1096	1075	1075	1096	1091	1096	1096	1096
性 状	固形分濃度 (%)	45	45	45	45	45	45	凝集	凝集	凝集
	平均粘度 (cps)	141	3600	200	3000	100	500			
	pH	5.8	6.2	5.8	6.2	5.4	6.4			
	平均粒子径 (μm)	0.19	0.33	0.30	0.40	0.11	0.05			

【0026】(性能試験) 上記で得られた含浸加工紙用
乳化重合組成物に水を加え、固形分濃度を15%にした
含浸加工紙用液を調製した。これに原紙を浸漬含浸さ

含浸条件: 原紙

含浸浴濃度 (%)

ロール圧力

*せ、絞り圧力5kg/cm²で絞り、一日室温で乾燥
し、次いで105℃、10分間熱処理した後の物性を下
記の条件で測定した。結果を表2に示す。

No. 2ろ紙(東洋汙紙(株)製、200
mm×200mm)

15%

5kg/cm²

熱処理
試験片

風乾後105℃×10分
15mm×200mm

【0027】測定条件：

①乾燥時の裂断長（JIS P-8113に準ず。）：
含浸加工紙用液で処理した15×200mmの試験片を
RTA-100（オリエンテック（株）製）を用いて引
張強度を測定し、下記の式を用いて算出した。

裂断長（km）＝引張強度（kgf）×1000／試験
片の幅（mm）×試験片の坪量（g/m²）

*②湿潤時の裂断長（JIS P-8113に準ず。）：
上記の試験片を、水に1時間浸漬した後に上記と同様に
して裂断長を測定した。

③耐折強度（JIS P-8115に準ず。）：上記で
得た試験片が破損するまでの折り曲げ回数を測定した。

【0028】

【表2】

		実 施 例				比 較 例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
紙 力 物 性	乾燥時の裂断長(km)	3.4	3.5	3.2	3.2	2.7	2.3	凝集	凝集	凝集
	湿潤時の裂断長(km)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.5	0.2			
	耐折強度(回)	515	504	450	450	125	164			

【0029】

【発明の効果】本発明の含浸加工紙用乳化重合組成物
は、ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート、
（メタ）アクリルアミド及びイタコン酸を含有するラジ
カル重合性モノマー混合物を、従来の含浸加工紙用乳化
重合組成物と同様にして乳化重合することにより製造す※

20※ることができる。この得られた含浸加工紙用乳化重合組
成物で処理した含浸加工紙は、乾燥時の引張強度、湿潤
強度がともに優れているだけでなく、耐折強度に優れ
ており、極めてバランスのとれた強度を有する含浸加工
紙を製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C09D 133:26

135:00

125:18)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所